日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

15.10.2004

REC'D 0 9 DEC 2004

MIBO

POT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

2003年10月24日

Date of Application:

特願2003-365120

Application Number:

人

[JP2003-365120]

[ST. 10/C]:

願

出

国立大学法人京都大学

出 願
Applicant(s):

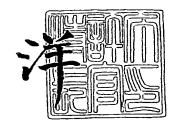
11:14:31

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年11月25日

1) 11



1/E

特許願 【書類名】 TP-14240 【整理番号】 平成15年10月24日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 B82B 3/00 【国際特許分類】 【発明者】 京都市左京区吉田本町 京都大学内 【住所又は居所】 福中康博 【氏名】 【発明者】 京都大学内 京都市左京区吉田本町 【住所又は居所】 小西 陽子 【氏名】 【発明者】 京都市左京区吉田本町 京都大学内 【住所又は居所】 本山 宗主 【氏名】 【発明者】 京都市左京区吉田本町 京都大学内 【住所又は居所】 石井 隆次 【氏名】 【特許出願人】 593146970 【識別番号】 京都大学長 【氏名又は名称】 【代理人】 100065226 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 朝日奈宗太 06-6943-8922 【電話番号】 【選任した代理人】 100098257 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 佐木 啓二 【選任した代理人】 100117112 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 秋山 文男 【選任した代理人】 100117123 【識別番号】 【弁理士】 田中 弘 【氏名又は名称】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】

要約書 1

【物件名】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

対向配置された陰極および陽極、陰極上に設けられた貫通孔を有する膜、および陰極と陽極とのあいだの空間を満たす電解液からなり、前記貫通孔の壁面に金属を析出させる金属ナノチュープ製造装置であって、

前記陰極が、厚さ10~80nmの金属薄膜である金属ナノチューブ製造装置。

【請求項2】

前記陰極が、金、銅または白金-パラジウム合金からなる請求項1記載の金属ナノチューブ製造装置。

【請求項3】

前記陽極が、ニッケル、コバルト、鉄、またはこれらの合金からなる請求項1または2記載の金属ナノチューブ製造装置。

【請求項4】

前記貫通項の直径が、15~500nmである請求項1、2または3記載の金属ナノチューブ製造装置。

【請求項5】

陰極および陽極が平板状であり、重力に対して陰極が上、陽極が下となるよう水平方向に 配置されている請求項1、2、3または4記載の金属ナノチューブ製造装置。

【請求項6】

貫通孔を有する膜の一方の表面に厚さ10~80nmの金属薄膜を設け、該金属薄膜を陰極として用いて貫通孔の壁面に金属を電気化学的に析出させる金属ナノチューブの製造方法。

【請求項7】

前記金属薄膜が、金、銅、または白金ーパラジウム合金からなる請求項 6 記載の金属ナノ チューブの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属ナノチューブ製造装置および金属ナノチュープの製造方法 【技術分野】

[0001]

本発明は、ナノチューブ、とくに金属からなるナノチューブに関する。また、本発明は 、金属からなるナノチューブの製造装置および製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

ナノチュープやフラーレン、ナノワイヤやナノシートなど、ナノメートル・オーダーの 寸法を有する微細な物質は、バルクな状態では発現しえない新規な特性を有しており、さ まざまな分野でその応用が期待されている。

[0003]

たとえば、カーボンナノチューブは、すぐれた電子放出材料としてフラットディスプレ イパネルなどへの応用が進められているほか、水素の貯蔵源として燃料電池などへの応用 も研究されている。また、従来の配線加工法では困難である超微細配線を実現できる配線 材料としても期待されている。

[0004]

金属でつくられたナノワイヤ(以下、金属ナノワイヤ)もまた、カーボンナノチューブ と同様、配線材料としての応用が期待されているほか、磁気記憶媒体や磁気メモリ素子へ の適用、触媒としての利用なども検討されている。しかしながら、金属ナノワイヤは、ア スペクト比(直径に対する長さの比=長さ÷直径)が小さいものについては、研究室レベ ルの製造例が多数報告されているものの、より利用価値の大きい高アスペクト比のものは 、製造が困難である。

[0005]

アスペクト比の大きい金属ナノワイヤを製造するための方法として、テンプレートを用 いた電析が、たとえば非特許文献1に開示されている。この非特許文献1の方法では、直 径30 nmの貫通孔を多数有する厚さ6μmのポリカーボネート膜をテンプレートとして 用い、このポリカーボネート膜の表面にAuの層を形成して陰極とし、陰極-陽極間の空 間をCoSO4またはFeSO4の電解液で満たしてパルス状の電圧を印加する。ポリカー ボネート膜の貫通孔内にCoまたはFeが析出し、CoまたはFeのナノワイヤを得るこ とができる。また、電圧パターンおよび印加時間を変えたところ、中空のナノワイヤ、す なわちCoおよびFeのナノチューブが得られたと報告されている。この非特許文献1で は、ナノチューブ形成のメカニズムを、ポリカーボネート膜のСО32-基と電解液中の金 属イオン(Fe^{2+} 、 Co^{2+})の錯体化によって説明しており、錯体化によって貫通孔の壁 面に金属イオンが捕捉され、これが還元されて金属のナノチューブが形成されるとしてい る。

[0006]

また、Niからなるナノワイヤおよびナノチュープの製造例が、非特許文献2に開示さ れている。この非特許文献2では、テンプレートとしてアルミナの多孔膜を用いており、 このアルミナ多孔膜を有機アミンで処理したのち、0.3mA/cm²の電流密度で24 時間電析をおこない、直径160nm、長さ20μm、壁厚30nmのNiナノチューブ を得ている。また、同じ条件で48時間電析をおこない、直径160nm、長さ35μm 、壁厚60nmのNiナノチューブを得ている。

[0007]

【非特許文献1】G. Tourillon ら、「電気化学的に合成したCoおよびFeのナノ ワイヤおよびナノチュープ (Electrochemically Synthesized Co and Fe Nanowires and Nanotubes)], Electrochemical and Solid-State Letters, The Electrochemi cal Society, Inc., 2000年1月, 第3巻, 第1号, p. 20-23

【非特許文献 2】 Jianchun Bao ら、「ニッケルナノチュープアレイのテンプレート を用いた合成およびその磁気特性(Template Synthesis of an Array of Nickel Nan otubules and Its Magnetic Behavior)] , Advanced Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000年11月, 第13巻, 第21号, p. 1631-1633

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

本発明は、短時間で高品質の金属ナノチューブを製造することのできる製造装置および 製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明は、対向配置された陰極および陽極、陰極上に設けられた貫通孔を有する膜、お よび陰極と陽極とのあいだの空間を満たす電解液からなり、前記貫通孔の壁面に金属を析 出させる金属ナノチュープ製造装置であって、前記陰極が、厚さ10~80nmの金属薄 膜である金属ナノチューブ製造装置に関する。

[0010]

前記陰極が、金、銅または白金ーパラジウム合金からなると好ましい。

[0011]

前記陽極が、ニッケル、コバルト、鉄、またはこれらの合金からなると好ましい。

[0012]

前記貫通項の直径が、15~500nmであると好ましい。

[0013]

陰極および陽極が平板状であり、重力に対して陰極が上、陽極が下となるよう水平方向 に配置されていると比較的好ましい結果が得られる。

[0014]

また、本発明は、貫通孔を有する膜の一方の表面に厚さ10~80mmの金属薄膜を設 け、該金属薄膜を陰極として用いて貫通孔の壁面に金属を電気化学的に析出させる金属ナ ノチューブの製造方法に関する。

[0015]

前記金属薄膜が、金、銅、または白金ーパラジウム合金からなると好ましい。

【発明の効果】

[0016]

本発明によれば、Ni、Pt、Pd、Rh、Co、Feやこれらの合金、あるいはNi : Znなどをはじめとする合金系などからなる金属ナノチューブを、通常の電気化学的プ ロセスによって、簡便かつ安価に製造することができる。

[0017]

また、本発明によれば、貫通孔の底部において陰極である金属薄膜が円環状に露出して いるため、これが起点となって良好に金属ナノチューブが形成される。また、貫通孔の底 部付近で水素ガスが発生して滞留するため、金属ナノチューブが貫通孔に沿ってよく成長 し、径が小さくて長さが長い、すなわち工業上の利用に有利な髙アスペクト比の金属ナノ チューブを製造することができる。

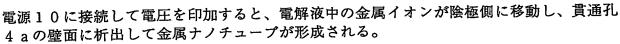
【発明を実施するための最良の形態】

[0018]

本発明の金属ナノチューブ製造装置および金属ナノチューブの製造方法について、その 一実施の形態を添付の図面を参照しつつ説明するが、本発明が以下の実施の形態に限られ るわけではない。

[0019]

図1に示すとおり、本発明の金属ナノチュープ製造装置は、陰極2および陽極6を対向 配置してなり、陰極2上には多孔膜4が設けられている。多孔膜4には貫通孔4aが多数 設けられている。これら陰極2、多孔膜4および陽極6は、容器20内に収容されており 、陰極2と陽極6とのあいだの空間8および多孔膜4の貫通孔4aが電解液で満たされて いる。このように構成された金属ナノチュープ製造装置において、陰極2および陽極6を



[0020]

なお、後述のとおり陰極2が薄い膜である場合には、電圧印加のための集電体として、 陰極2の背後に導電性のプレートを配置する、陰極2の表面に導電性の膜を形成するなど してもよい。

[0021]

本発明においては、多孔膜4として、貫通孔を多数設けた熱可塑性樹脂多孔膜を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、たとえばポリカーボネートがあげられる。均質な貫通孔を多数有するポリカーボネート膜は、孔のないポリカーボネート膜に高エネルギーの粒子を照射、衝突させ、衝突痕をエッチングすることにより得ることができ、たとえばニュクリポアー(Nuclepore、登録商標)なる名称でWhatman社(英国)から提供されている。また、熱可塑性樹脂多孔膜以外に、アルミナ多孔膜、アルミ陽極酸化膜などのセラミック系多孔膜を用いることもできる。

[0022]

本発明においては、貫通孔 4 a の壁面に金属ナノチューブが形成されるため、得られる金属ナノチューブの径は、貫通孔 4 a の径によってほぼ決定される。したがって、貫通孔 4 a の径は、得ようとする金属ナノチューブの径に合わせて適宜選択すればよいが、1 5 \sim 5 0 0 n m が 好ましく、5 0 \sim 3 0 0 n m が より 好ましく、1 0 0 \sim 2 0 0 n m が さら に 好ましい。

[0023]

[0024]

本発明においては、陰極 2 は、金属の薄膜であると好ましく、金や銅、あるいは白金ーパラジウム合金からなると好ましい。なかでも、後述のとおり、陰極 2 における水素ガスの発生が金属ナノチュープの成長に影響していると考えられることから、水素をよく透過する傾向がある白金ーパラジウム合金がより好ましい。また。陰極 2 の厚さにとくに制約はないが、 $10\sim80$ nmであると好ましく、 $20\sim60$ nmであるとより好ましく、 $25\sim35$ nmであるとさらに好ましい。このような陰極 2 は、たとえば、原料となる金属を多孔膜 4 上にスパッタすることにより得ることができる。

[0025]

貫通孔4aを有する多孔膜4上にスパッタによって厚さ10~80nm程度の金属薄膜を形成した場合、厚さが薄いため貫通孔4aが塞がれてしまうことはないと考えられる。すなわち、図2(a)の断面図に示すように、スパッタによって形成された厚さ10~80nm程度の陰極2には、貫通孔4aに対応したピンホールが残ると考えられる。このピンホールの径は貫通孔4aの径よりも小さいため、図2(a)のX部の拡大図である図2(b)に示すように、貫通孔4aの底に陰極2が円環状に露出し、この露出部Y上に金属が析出することによってナノチューブが良好に形成されるものと思われる。

[0026]

また、図3 (a) に示すとおり、陰極2においては、通電により水素イオンが還元されて水素ガスが発生し、発生した水素ガスによってピンホールおよびその近傍に高圧気泡部

Zが形成、維持されるため、時間の経過とともに、図3 (b) に示すとおり金属ナノチューブが成長していくものと考えられる。

[0027]

本発明において、陽極6は、ニッケル、コバルトまたは鉄からなると好ましい。あるいは、これらの金属のうちの2種またはそれ以上からなる合金であると好ましい。また、得ようとする金属ナノチューブと同じ材料を用いると好ましい。

[0028]

ところで、図1においては、平板状の陰極2および陽極6を対向配置しているが、球ー平板や同心円筒など、ほかの電極形状とすることもできる。ただし、前述のとおり、貫通孔4a内において、水素ガス気泡がナノチューブ形成に大きな役割を果たしていると考えられるため、平板状の陰極2および陽極6を、重力に対して陰極2が上方、陽極6が下方となるよう水平配置するのが比較的好ましい。

[0029]

本発明においては、たとえば電解液として $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ を280g/1、 $NiC1_2 \cdot 6H_2O$ を45g/1、 H_3BO_3 を38g/1合んだ水溶液を用い、NiOナノチューブを得ることができる。このとき陰極2に印加する電圧は、 $-0.5\sim -1.5$ Vの直流電圧が好ましく、 $-0.7\sim -1.2$ Vの直流電圧がさらに好ましい。

[0030]

本発明によって得られる金属ナノチューブは、たとえばNi、Fe、Coなどの遷移金属やこれらの合金などからなり、直径は $100\sim200$ nm、長さが $6\sim10\mu$ m、Fスペクト比が $50\sim60$ 、壁厚が $1\sim30$ nm程度である。これら金属ナノチューブは、マイクロエレクトロニクスやMEMSの分野はもちろん、太陽光発電やマイクロ燃料電池といったエネルギーの分野など、さまざまな分野で利用することができる。たとえば、本発明によって得られた金属ナノチューブは、電子放出材料、水素貯蔵材料あるいは配線材料として用いることができるほか、触媒として利用することもできる。また、ナノリアクターとして使用することができるほか、磁気記憶媒体や磁気メモリ素子などにおいて、磁性材料として利用することができる。

【実施例】

[0031]

図4に示す3電極セルを用い、金属ナノチューブの製造を行なった。

[0032]

実施例1

表 1 に示すとおり、多孔膜 4 として、孔径 1 0 0 n m の貫通孔を 1 1 c m^2 あたり 4×1 0 8 個有する厚さ 6 μ m のポリカーボネート膜を用いた。

[0033]

この多孔膜4の表面に、白金ーパラジウム合金からなる厚さ30nmの膜をスパッタにより成膜し、陰極2とした。

[0034]

円筒形の容器 20 内に、Niからなる円板状の陽極 6を配置し、円筒形のスペーサ 24を介して支持リング 22を載置し、さらにNiSO4・7H2Oを 280g/l、NiCl 2・6H2Oを 45g/l、H3BO3を 38g/l含んだ水溶液を、電解液 16として注入した。

[0035]

つぎに、支持リング22の中心付近に設けた切り欠きに前記多孔膜4を配置し、その上に、Ptからなる円板状の集電体12を陰極2と当接するように配置して、容器20を封じた。

[0036]

なお、スペーサ24および支持リング22の寸法を適宜選択することにより、陰極2と 陽極6とのあいだの距離が10mmとなるようにした。また、陽極6の中心部に穴を設け 、参照電極14を挿入できるようにしておいた。

[0037]

このようにして組み立てた3電極セルを、陰極2が上方、陽極6が下方となる図4の向きとし、陰極2と陽極6とのあいだに-0.7Vの電圧を印加してナノチューブの製造を行なった。

[0038]

3電極セルから多孔膜 4 を取り出してジクロロメタンに浸漬し、ポリカーボネートを溶解、除去したところ、直径 1 0 0 nm、長さ 6 μ m、壁厚 2 0 nmの金属ナノチューブが多数えられた。えられた金属ナノチューブのSEM画像を図 5 に示す。

[0039]

実施例2

表1に示すとおり、実施例1と同様にして3電極セルを組み立てた。組み立てた3電極セルを、陰極2が下方、陽極6が上方となるように図4の場合とは天地逆の向きとして、陰極2と陽極6とのあいだに-0.7Vの電圧を印加し、ナノチューブの製造を行なった

[0040]

[0041]

実施例3

表1に示すとおり、実施例1と同様にして3電極セルを組み立てた。組み立てた3電極セルを、陰極2および陽極6が重力の方向と平行になるように配置し、陰極2と陽極6とのあいだに-0.7Vの電圧を印加し、ナノチューブの製造を行なった。

[0042]

3 電極セルから多孔膜 4 を取り出してジクロロメタンに浸漬し、ポリカーボネートを溶解、除去したところ、直径 1 0 0 n m、長さ 6 μ m、壁厚 2 0 n mの金属ナノチューブが多数えられた。

[0043]

実施例4

表 1 に示すとおり、多孔膜 4 として、孔径 2 0 0 n m の貫通孔を 1 1 c m^2 あたり 3×1 0^8 個有する厚さ 1 0 μ m のポリカーボネート膜を用いた。

[0044]

この多孔膜4の表面に、白金ーパラジウム合金からなる厚さ30nmの膜をスパッタにより成膜し、陰極2とした。

[0045]

円筒形の容器 2 0 内に、Niからなる円板状の陽極 6 を配置し、円筒形のスペーサ 2 4 を介して支持リング 2 2 を載置し、さらにNiSO4・7 H2Oを 2 8 0 g/l、NiCl 2・6 H2Oを 4 5 g/l、H3BO3を 3 8 g/l 含んだ水溶液を、電解液 1 6 として注入した。

[0046]

つぎに、支持リング22の中心付近に設けた切り欠きに前記多孔膜4を配置し、その上に、Ptからなる円板状の集電体12を陰極2と当接するように配置して、容器20を封じた。

[0047]

なお、スペーサ24および支持リング22の寸法を適宜選択することにより、陰極2と 陽極6とのあいだの距離が10mmとなるようにした。また、陽極6の中心部に穴を設け 、参照電極14を挿入できるようにしておいた。

[0048]

このようにして組み立てた3電極セルを、陰極2が上方、陽極6が下方となる図4の向きとし、陰極2と陽極6とのあいだに-0.7Vの電圧を印加してナノチューブの製造を

行なった。

[0049]

3 電極セルから多孔膜 4 を取り出してジクロロメタンに浸漬し、ポリカーボネートを溶 解、除去したところ、直径 200nm、長さ 10μ m、壁厚 20nmの金属ナノチューブ が多数えられた。えられた金属ナノチューブのSEM画像を図6に示す。

[0050]

実施例5

表1に示すとおり、実施例4と同様にして3電極セルを組み立てた。組み立てた3電極 セルを、陰極2が下方、陽極6が上方となるように図4の場合とは天地逆の向きとして、 陰極2と陽極6とのあいだに-0.7Vの電圧を印加し、ナノチューブの製造を行なった

[0051]

3電極セルから多孔膜4を取り出してジクロロメタンに浸漬し、ポリカーボネートを溶 解、除去したところ、直径 2 0 0 n m、長さ 1 0 μ m、壁厚 2 0 n m の金属ナノチューブ が多数えられた。

[0052]

実施例6

表1に示すとおり、実施例4と同様にして3電極セルを組み立てた。組み立てた3電極 セルを、陰極2および陽極6が重力の方向と平行になるように配置し、陰極2と陽極6と のあいだに-0.7 Vの電圧を印加し、ナノチューブの製造を行なった。

[0053]

3 電極セルから多孔膜 4 を取り出してジクロロメタンに浸漬し、ポリカーボネートを溶 解、除去したところ、直径 2 0 0 n m、長さ 1 0 μ m、壁厚 2 0 n m の金属ナノチューブが多数えられた。

[0054]

【表1】

		実施例 1	実施例2	実施例3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
多孔膜	材質	ポリカーボネート	1	1	1	1	1
	(mn) 2重	9	1	1	10	1	1
	穴径 (nm)	100	1	+	200	1	↓
	穴数(個/cm³)	4×10^8	1	1	3×10^{8}	1	1
極極	材質	Pt-Pd	1	1	ţ	1	↓
	厚さ (nm)	30	1	1	1	↓	↓
	形成方法	スパッタ	Ļ	1	1	1	1
陽極	材質	ïZ	1	ţ	ţ	1	↓
電解液		280g/l NiSO4.7H2O	1	1	ţ	1	1
· · ·		45g/1 NiCl ₂ ·6H ₂ O	1	ţ	1	↓	1
·		38g/1 H ₃ BO ₃	1	ţ		1	1
3電極七	3電極セルの向き*	C/A	A/C	Ver	C/A	A/C	Ver
印加電日	印加電圧 (V)	-0.7	↓	1	1	1	1
得られた	得られたナノチューブ						
	径 (nm)	100	100	100	200	200	200
	長さ (μm)	9	9	9	10	10	10
	壁厚 (nm)	20	20	20	20	20	20
	アスペクト比	09	09	09	50	50	50

表 7

/C : 陽極が上方、陰極が下方 er : 陰極および陽極が水平面に対し鉛直 (重力の向きと平行)

【図面の簡単な説明】

[0055]

【図1】本発明の金属ナノチューブ製造装置および金属ナノチューブの製造方法を説明するための模式図である。

【図2】貫通孔および陰極の部分拡大図である。

【図3】貫通孔および陰極の部分拡大図であり、水素ガスの発生と金属ナノチュープ 出証特2004-3106850

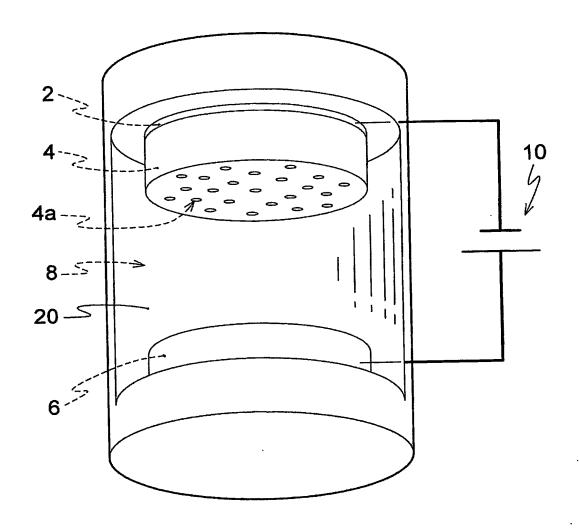
の成長との関係を説明した図である。

- 【図4】実施例で用いた3電極セルを示した断面図である。
- 【図5】本発明によって製造した金属ナノチューブのSEM画像である。
- 【図6】本発明によって製造した金属ナノチューブのSEM画像である。

【符号の説明】

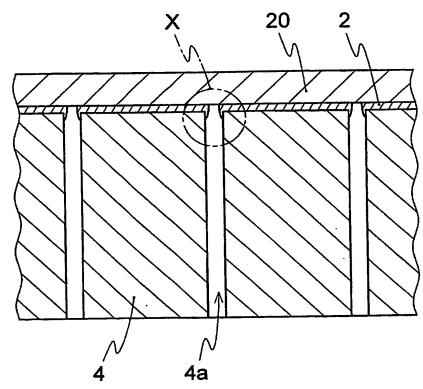
- [0056]
 - 陰極 2
 - 多孔膜 4
 - 4 a 貫通孔
 - 陽極 6
 - 空間 8
- 電源 1 0
- 集電体 1 2
- 参照電極 1 4
- 電解液 16
- 容器 2 0
- 支持リング 2 2
- 2 4 スペーサ
- 金属ナノチュープ 100

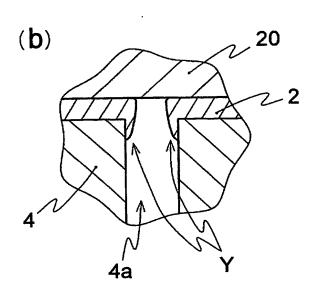
【書類名】図面 【図1】



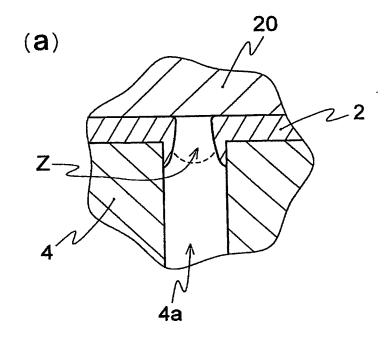
【図2】

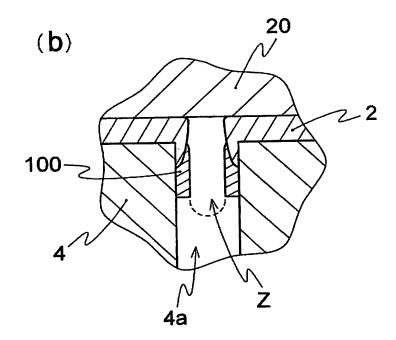




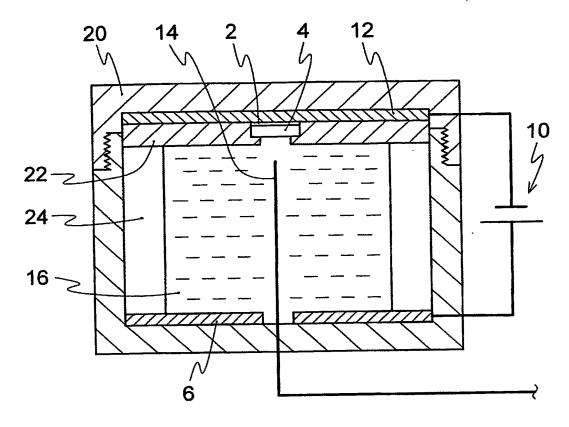


【図3】

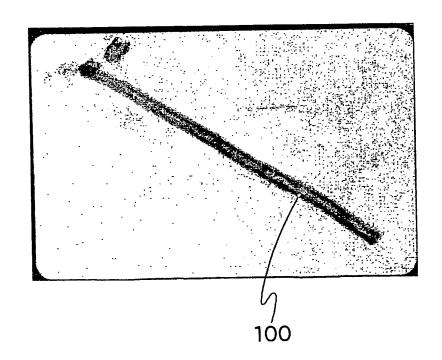




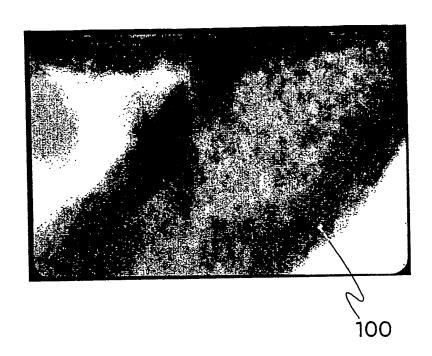
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】NiやFe、Coなどからなる安価かつ高品質な金属ナノチューブを提供する。 【解決手段】貫通孔を有する膜の一方の表面に、厚さ10~80nmの金属薄膜を形成して陰極とし、陽極と陰極とのあいだを電解液で満たして電圧を印加する。電解液中の金属イオンが貫通孔の壁面に電気化学的に析出し、金属ナノチューブが形成される。膜としては、ポリカーボネート膜などの熱可塑性樹脂多孔膜や、アルミナ多孔膜、アルミ陽極酸化膜などを用いることができ、貫通孔の直径が15~500nmであると好ましい。また、前記金属薄膜は、スパッタにより形成することができ、白金ーパラジウム合金からなると好ましい。

【選択図】図1

【書類名】 出願人名義変更届(一般承継)

【提出日】平成16年 8月 2日【あて先】特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-365120

【承継人】

【識別番号】 504132272

【氏名又は名称】 国立大学法人京都大学

【代表者】 尾池 和夫

【連絡先】 部署名 国立大学法人京都大学 知的財産企画室

担当者 弁理士 是成 幸子

電話番号 075-753-9159

【その他】 15文科会第1999号に基づく承継

特願2003-365120

出願人履歴情報

識別番号

[593146970]

1. 変更年月日

1993年 6月22日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名

京都府京都市左京区吉田本町(番地なし)

京都大学長

特願2003-365120

出願人履歴情報

識別番号

[504132272]

1. 変更年月日

2004年 4月 1日

[変更理由]

新規登録

住所

京都府京都市左京区吉田本町36番地1

氏 名 国立大学法人京都大学